

**CARBON MATERIAL CONTAINING CARBON NANOTUBE AND METHOD  
FOR MANUFACTURING THE SAME**

**Publication number:** JP2003286014 (A)      **Also published as:**  
**Publication date:** 2003-10-07       JP3818193 (B2)  
**Inventor(s):** NISHINO HITOSHI; NAKAOKA HARUYUKI; OKIMI KATSUHIDE;  
NISHIDA RYOICHI; MIYAYASU ATSUSHI +  
**Applicant(s):** OSAKA GAS CO LTD +  
**Classification:**  
- International: C01B31/02; H01J1/304; H01J9/02; C01B31/00; H01J1/30;  
H01J9/02; (IPC1-7): C01B31/02  
- European:  
**Application number:** JP20020089734 20020327  
**Priority number(s):** JP20020089734 20020327

**Abstract of JP 2003286014 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a carbon material containing carbon nanotubes which can be suitably used as an electron emitting material and to provide a method for manufacturing the carbon material containing carbon nanotubes in an easy process without requiring an exclusive device such as an ultrasonic wave irradiation device. ; **SOLUTION:** The material containing carbon nanotubes as well as impurities is manufactured by adding a small amount of a solvent to a crude product containing carbon nanotubes and further containing coarse impurities to prepare a paste mixture and passing the mixture through a sieve while applying external force. The carbon material containing carbon nanotubes has <=20 [μm] maximum size of the component constituting the carbon material. The electron emitting material comprises the above carbon material. ; **COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-286014

(P2003-286014A)

(43)公開日 平成15年10月7日 (2003.10.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 1 B 31/02

識別記号  
1 0 1

F I  
C 0 1 B 31/02

テ-マコ-ト<sup>8</sup>(参考)  
1 0 1 A 4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-89734(P2002-89734)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

(22)出願日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 西野 仁

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 中岡 春雪

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 100066215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブ含有炭素材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 電子放出材料として好適に使用できるカーボンナノチューブ含有炭素材料、及び、かかるカーボンナノチューブ含有炭素材料を、超音波照射装置などの専用の装置を必要とせず、簡単な工程で、製造する方法を提供する。

【解決手段】 粗大不純物を含有するカーボンナノチューブ含有粗生成物に少量の溶媒を混合してなるペースト状混合物を、外力を加えながら、ふるいを通過せしめることにより、カーボンナノチューブを含有すると共に不純物を含有するカーボンナノチューブ含有炭素材料であって、該炭素材料を構成する成分の最大サイズが20μm以下であることを特徴とするカーボンナノチューブ含有炭素材料及び該炭素材料からなる電子放出材料を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブを含有すると共に、カーボンナノチューブ製造時に副生する不純物を含有するカーボンナノチューブ含有炭素材料であって、該炭素材料を構成する成分の最大サイズが $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするカーボンナノチューブ含有炭素材料。

【請求項2】 粗大不純物を含有するカーボンナノチューブ含有粗生成物に少量の溶媒を混合して得られるペースト状の混合物を、外力を加えながら、ふるいを通してしめることを特徴とする請求項1に記載の炭素材料の製造方法。

【請求項3】 ふるいの目開きが $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 カーボンナノチューブを含有すると共に不純物を含有するカーボンナノチューブ含有炭素材料からなる電子放出材料であって、該炭素材料を構成する成分の最大サイズが $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電子放出材料。

【請求項5】 カーボンナノチューブの含有量が、カーボンナノチューブ含有炭素材料に対して $20\%$ 以上である請求項4に記載の電子放出材料。

【請求項6】 粗大不純物を含有するカーボンナノチューブ含有粗生成物に少量の溶媒を混合して得られるペースト状の混合物を、外力を加えながら、ふるいを通してしめることを特徴とする請求項4に記載の電子放出材料の製造方法。

【請求項7】 ふるいの目開きが $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブ含有炭素材料、特に電子放出材料として好適なカーボンナノチューブ含有炭素材料、及びそれらの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】1991年に発見されたカーボンナノチューブは、フラー・レンに続く新しい炭素の形態としてその物性が注目され、材料科学、エレクトロニクスからライフサイエンスまでの広範囲の分野への応用が検討されている。

【0003】カーボンナノチューブの製造法として、アーク放電、レーザー・アブレーション、化学気相成長法(CVD法)などの方法が知られている。しかしながら、いずれの方法においてもカーボンナノチューブ以外に黒鉛状物質やアモルファスカーボン等の不純物が同時に生成する。

【0004】通常これらの不純物は数ナノメートル程度のものから数百ミクロン程度までの種々の大きさを持つ炭素物質の混合物である。また、不純物には、カーボン

ナノチューブ製造時に触媒を使用する場合は、触媒由來の金属酸化物等の金属不純物も含まれることがある。これらの不純物は、カーボンナノチューブに付着又は絡まることなく、あるいは、カーボンナノチューブに付着又は絡まった状態で存在する。

【0005】一般には、カーボンナノチューブとともに生成するこれらの不純物を粗生成物から除去して、カーボンナノチューブの純度をできるだけ向上させて使用する。例えば、電界放出用途の場合に、カーボンナノチューブをバインダーでペースト状にして塗布し薄膜を形成するが、その際に数百ミクロン程度の粗大不純物は電子放出特性に悪影響を与えるので、粗大な不純物及び他の不純物をできる限り除去し、できる限り純度の高いカーボンナノチューブを単離することが行われている。

【0006】例えば、特開平7-48111号には、カーボン不純物を含むカーボンナノチューブを $0.4\mu\text{m}$ 以下に微粉碎処理後、水等の液体中で分散させて遠心分離し、その後上澄みを汎過して得た分散物を大気雰囲気中、 $500\sim800^\circ\text{C}$ で高温焼成する方法が開示されている。

【0007】また、特開平8-198611号には、金属触媒を用いて製造され、金属触媒と金属の炭化物とカーボンナノチューブ以外の炭素物質を不純物として含むカーボンナノチューブ粗生成物を、液体中に粉碎、分散し、液体中に含まれる非晶質炭素、グラファイト等の炭素物質を遠心分離や浮選により除去し、炭素物質を除去した後の液体に酸を加えて前記金属不純物を溶解するか、あるいは、炭素物質を除去した後の液体を磁場中を通過させることにより精製する方法が開示されている。

【0008】さらに、特開平8-231210号にはカーボンナノチューブ粗生成物からカラムクロマトグラフィ、超遠心分離、超音波粉碎などを行った後、帯電化させることによりカーボンナノチューブを分離する方法が開示されている。

【0009】しかしながら、これらの方法は、微粉碎処理、遠心分離及び高温焼成(特開平7-48111号)、遠心分離と酸溶解又は磁場通過(特開平8-198611号)、分離及び帯電化(特開平8-231210号)のように異なる複数の処理を組み合わせる点、およびこれら処理のための特殊な装置を用いる点で、工業的な観点からは非効率的である。

【0010】このように、カーボンナノチューブを含有する炭素材料、特に電子放出材料として使用できる炭素材料を、簡便な方法で提供する方法は知られていない。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の実情に鑑み、カーボンナノチューブ含有炭素材料、特に電子放出材料として好適に使用できるカーボンナノチューブ含有炭素材料、及び、かかるカーボンナノチューブ含有炭素材料を、超音波照射装置などの専用

の装置を必要とせず、簡単な工程で、製造する方法を提供することを主な課題とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その過程で、従来のように不純物を完全に除去することなく、電子放出材料として好適な炭素材料を得ることを着想した。そして更に検討を続けた結果、(1)数百ミクロン程度の粗大不純物を含むカーボンナノチューブ含有粗生成物を少量の溶媒に含浸させ、物理的外力で強制的にふるいを通過せしめる場合には、含有される粒子、特に不純物の最大サイズが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさとなった炭素材料が得られること、(2)こうして得られるカーボンナノチューブ含有炭素材料は、粗生成物に含まれていた不純物をかなりの量で含有しているにもかかわらず、電界放出用途においてバインダーでペースト化すると、安定した電子放出特性を示す薄膜を形成できるという驚くべき事実を発見した。

【0013】本発明はこれら知見に基づき、更に検討を重ねて完成されたものであり、次の炭素材料及び製造方法を提供するものである。

【0014】項1 カーボンナノチューブを含有すると共に、カーボンナノチューブ製造時に副生する不純物を含有するカーボンナノチューブ含有炭素材料であって、該炭素材料を構成する成分の最大サイズが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするカーボンナノチューブ含有炭素材料。

【0015】項2 粗大不純物を含有するカーボンナノチューブ含有粗生成物に少量の溶媒を混合して得られるペースト状の混合物を、外力を加えながら、ふるいを通過せしめることを特徴とする上記項1に記載の炭素材料の製造方法。

【0016】項3 ふるいの目開きが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記項2に記載の製造方法。

【0017】項4 カーボンナノチューブを含有すると共に不純物を含有するカーボンナノチューブ含有炭素材料からなる電子放出材料であって、該炭素材料を構成する成分の最大サイズが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電子放出材料。

【0018】項5 カーボンナノチューブの含有量が、カーボンナノチューブ含有炭素材料に対して20%以上である上記項4に記載の電子放出材料。

【0019】項6 粗大不純物を含有するカーボンナノチューブ含有粗生成物に少量の溶媒を混合して得られるペースト状の混合物を、外力を加えながら、ふるいを通過せしめることを特徴とする上記項4に記載の電子放出材料の製造方法。

【0020】項7 ふるいの目開きが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記項6に記載の製造方法。

## 【0021】本発明の炭素材料が電子放出用途において

好適である理由は、完全には解明されてはいないが、不純物の大きさがペースト塗布膜の膜厚以下となること、数百ミクロン程度の粗大不純物の中に埋もれていたカーボンナノチューブが、上記本発明の解碎処理により表層部に露出すること等のためと思われる。

## 【0022】

【発明の実施の形態】粗大不純物を含有するカーボンナノチューブ含有粗生成物

本発明に用いるカーボンナノチューブ含有粗生成物は、アーク放電、レーザーアブレーション、化学気相成長法(CVD法)等の従来公知の方法により製造された粗生成物が、いずれも使用できる。

【0023】これらいずれの方法においてもカーボンナノチューブ以外に黒鉛状物質やアモルファスカーボン等の炭素物質が不純物として同時に生成する。また、カーボンナノチューブ製造時に触媒を使用する場合は、触媒由来の金属酸化物等の金属不純物も含まれることがある。

【0024】通常、これらの不純物は数ナノメートル程度のものから数百ミクロン程度までの種々の大きさを持つ不純物の混合物である。これらの不純物は、単独で、あるいは、カーボンナノチューブに付着又は絡まった状態で存在する。

【0025】これら不純物の含有量は、特に限定されないが、一般には、サイズ $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の不純物の含量が、粗生成物に対して1~99%程度、特に10~90%程度である。本明細書において、不純物のサイズは、不純物の長軸最大長さのサイズを指し、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより測定されるサイズである。

【0026】また、カーボンナノチューブ含有粗生成物中のカーボンナノチューブとしては、单層カーボンナノチューブ、入れ子構造の多層カーボンナノチューブ、ナノフレークカーボンチューブ、アモルファスナノスケールカーボンチューブ等のいずれであってもよい。

【0027】カーボンナノチューブ含有粗生成物中のカーボンナノチューブの含有量(純度)は、特に限定されないが、一般には、1~99%程度、特に1~90%程度であるのが好ましい。しかし、電子放出用途に使用するには、原料としてのカーボンナノチューブ含有粗生成物中のカーボンナノチューブの含有量(純度)は、20%以上、特に20~99%、好ましくは30%~99%であることが望ましい。

【0028】ここで、本明細書において、カーボンナノチューブ含有粗生成物中のカーボンナノチューブの含有量(純度)は、後記実施例に記載の方法により測定した純度である。

## 【0029】解碎方法

本発明では、上記カーボンナノチューブ含有粗生成物に、まず溶媒を加えて混合し、ペースト状混合物を調製

する。粗生成物と溶媒の比率に特に限定はないが、後ふるい上で外力を加えることが出来るように、流動しない程度に溶媒を加える。一般的にはカーボンナノチューブ含有粗生成物1gに対して1~100m<sup>1</sup>、好ましくは5~50m<sup>1</sup>、より好ましくは10~30m<sup>1</sup>である。

【0030】溶媒に特に限定ではなく、カーボンナノチューブの分散性（即ち、不純物からのカーボンナノチューブの分離性）が優れた溶媒であることが重要である。一般的にはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などの塩化炭素系溶媒、水などが挙げられる。必要に応じて、分散性を向上させるために、界面活性剤などを添加することも可能である。

【0031】このようにして得られたペースト状混合物をふるいにのせ、外力を加えながら、沪過する（フリイを通過させる）。この際、カーボンナノチューブ、不純物とふるいの目開きとの間にせん断力が働く。その結果、大きな不純物は解碎され、絡み合ったカーボンナノチューブは解きほぐされ、カーボンナノチューブに付着又は絡まっていた不純物はカーボンナノチューブから分離する。以上の結果、フリーとなったカーボンチューブが増大する。

【0032】外力の加え方には特に限定ではなく、スパチュラの腹を利用して手でふるいを通過せしめる（即ち、ペースト状混合物をふるいで裏ごしする）方法や、機械的に外力を加える方法も可能である。

【0033】使用するふるいに特に限定ではなく、解碎する不純物の大きさによって選択する。一般的には5~50ミクロンの大きさの目開きを持つふるいを使用するのが好ましい。特に、ふるいの目開きが20ミクロン以下であるのが、良好な電子放出特性を得る観点から好ましい。本明細書において、ふるいの「目開き」は、JISZ-801による「目開き」を指す。

【0034】必要であれば、上記溶媒を滴下しつつ、外力を加えながら、ふるいを通過させてもよい。また、必要ならば、上記のように外力を加えながらふるいを通過させたペースト状混合物を、更に1回以上、外力を加えながら、ふるいを通過させてもよい。

【0035】ふるいを通過させたペースト状混合物から、溶媒を蒸発させて本発明の炭素材料を得る。溶媒の蒸発方法は、空気乾燥、減圧乾燥等が採用でき、特に限定されない。

【0036】本発明の炭素材料及び電子放出材料前記カーボンナノチューブ含有粗生成物を、前記解碎方法で解碎してなる本発明の炭素材料は、カーボンナノチューブを含有すると共に、カーボンナノチューブ以外の炭素物質からなる不純物を含有し、該炭素材料を構成する成分（粒子）の最大サイズが20μm以下であること

を特徴とする。

【0037】該不純物は、黒鉛状物質、アモルファスカーボン等の炭素物質及び／又は金属不純物（粗生成物が金属触媒を使用して製造された場合）が、カーボンナノチューブに付着又は絡まることなく、あるいは、カーボンナノチューブに付着又は絡まった状態で存在する。

【0038】ここで、「最大サイズ」とは、本発明の炭素材料ないし電子放出材料を構成する全ての粒子の中で、最も大きいサイズを有する粒子のサイズである。

【0039】カーボンナノチューブは、「粒子」とは言い難いので、「最大サイズ」を検討する場合、その全長のサイズで検討する。尚、カーボンナノチューブは、「粒子」とは言い難いが、本明細書では、記載の便宜上、カーボンナノチューブを「粒子」として記載することがある。

【0040】不純物のサイズは、該不純物の長軸の長さを指すものとし、SEM観察により求める。

【0041】本発明の炭素材料を構成する粒子には、上記炭素物質や金属不純物等の不純物単独、カーボンナノチューブ単独以外に、不純物の凝集体、不純物とカーボンナノチューブとが絡み合った凝集体、及びカーボンナノチューブの凝集体があるが、これら凝集体のサイズも凝集体長軸のサイズを指す。

【0042】本発明は、本発明の炭素材料ないし電子放出材料を構成するこれら粒子のうち、最大サイズを有するものであっても、20μmを越えないことを特徴とする。

【0043】また、本発明のカーボンナノチューブ含有炭素材料中のカーボンナノチューブの含有量（純度）は、特に限定されないが、一般には、1~99%程度、特に10~99%程度であるのが好ましい。しかし、電子放出用途に使用するには、原料としてのカーボンナノチューブ含有粗生成物中のカーボンナノチューブの含有量（純度）は、20%以上、特に20~99%、特に30~99%であるのが好ましい。

【0044】また、本発明のカーボンナノチューブ含有炭素材料中の上記不純物の含有量は、原料として使用するカーボンナノチューブ含有粗生成物の製造条件等によつても異なるが、一般には、本発明の炭素材料に対して1~99%、特に1~90%であるのが好ましい。但し、電子放出材料として使用する場合、本発明のカーボンナノチューブ含有炭素材料中の上記不純物の含有量は、80%以下、特に1%~80%、好ましくは1~70%であるのが望ましい。

【0045】ここで、本明細書において、本発明のカーボンナノチューブ含有炭素材料中のカーボンナノチューブの含有量（純度）及び不純物の含有量は、後記実施例に記載の方法により測定した含有量である。また、本明細書では、カーボンナノチューブの純度を測定する際に、不純物と絡み合っているカーボンナノチューブもカ

ウントして、カーボンナノチューブの純度を決定するものとする。

【0046】本発明の炭素材料は、上記のように不純物を含有しているにもかかわらず、優れたエミッション特性を有しており、電子放出用途に使用するのに適している。

【0047】電子放出用途に使用するには、上記本発明の炭素材料（電子放出材料）を、気相成長、印刷、塗布等の手法で、電極基板上に形成することにより製造される。

【0048】例えば、本発明の電子放出材料を媒体に分散させた分散液を電極上に塗布乾燥することにより、電子放出体を形成することができる。該媒体としては、有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等の炭素数1～4の低級アルコール、クロロホルム等の炭素数1～4のハログン化炭化水素等を例示できる。更にこれら有機溶媒にバインダー（例えば、エボキシ樹脂等）を含有させた媒体であってもよい。

【0049】上記媒体に分散させる本発明の電子放出材料の濃度は、広い範囲から選択できるが、一般には分散液全重量に対して、5～80重量%程度、特に10～50重量%程度となる量が好ましい。

【0050】上記分散液を電極基板に塗布する方法としては、各種の塗布方法が採用できるが、例えば、滴下、スプレー、スピンドル等の方法を例示できる。塗布した分散液の乾燥方法も特に限定されず、例えば、空気乾燥、減圧乾燥、加熱乾燥等を採用できる。

#### 【0051】

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げて本発明をより詳しく説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例において、物性の測定は下記の方法により行った。

#### 【0052】電子放出特性試験

炭素材料の電子放出材料としての好適性を、下記の電子放出特性試験により評価した。

【0053】ふるい沪過後のカーボンナノチューブ含有炭素材料0.1gを、エタノール2mlに分散し、ITOを蒸着したガラス上に滴下して電子放出材料層を形成した。次いで、ギャップ200ミクロンで、電子放出特性を測定した。電流-電圧曲線（IV曲線）から一定の電界値（電圧/ギャップ）における電流値を求めた。同一電界値での電流値が大きいほど、エミッション特性に優れている。

#### 【0054】カーボンナノチューブの含有量（純度）及び不純物の含有量

原料であるカーボンナノチューブ含有粗生成物及び本発明により得られたカーボンナノチューブ含有炭素材料中のカーボンナノチューブ含有量（純度）及び不純物の含有量は、下記の方法により測定したものである。

#### 【0055】SEMにより上記粗生成物又は本発明の炭素

材料を100の視野で観察し、カーボンナノチューブの平均存在率を求めて、カーボンナノチューブの含有量（純度）（%）とした。より詳しくは、カーボンナノチューブのSEM像の面積（Ac）と不純物のSEM像面積（Ai）との合計に対する、Acの割合（%）、即ち、 $100 \times Ac / (Ac + Ai)$ 、を各視野について求め、その平均値を、カーボンナノチューブの含有量（純度）とした。

【0056】不純物の含有量（%）は、100-（カーボンナノチューブの含有量）により算出した。

#### 【0057】最大サイズの測定

原料であるカーボンナノチューブ含有粗生成物及び本発明により得られたカーボンナノチューブ含有炭素材料について、それぞれ、SEMにより100の視野を観察し、観察した100の視野において最大サイズを有する粒子のサイズを測定した。

【0058】製造例1：CVD法によるカーボンナノチューブ含有粗生成物の製造図1に示すような2つの加熱装置（ヒーター）2及び3を備えた反応炉1からなる反応装置を使用し、次のようにしてナノフレークカーボンチューブに部分的に炭化鉄が内包された鉄-炭素複合体を得た。

#### 【0059】工程(1)

フェロセン（関東化学株式会社製）0.5gを磁製ポート20内に薄く広げて敷き詰める。これを石英管からなる炉内中央に設置し、炉内を圧力50Paまで減圧する。このとき、真空吸引するラインを取り付けた反応炉端部とは反対側（図1の反応管の左側）からアルゴンガスを30ml/minの速度で常圧になるまで供給し、その後再び50Paまで減圧する。次いで、ヒーター3で磁製ポート20付近を200°C、ヒーター2で反応炉1の下流側（図1右側）を800°Cまで減圧のまま昇温する。

#### 【0060】工程(2)

800°Cに到達した時点で、アルゴンを導入し、圧力を $6.7 \times 10^4$ Paに制御する。一方、熱分解性炭素源として、ベンゼン槽にアルゴンガスをバーリングさせて、揮発したベンゼンとアルゴンの混合ガスを、反応炉容積1リットル当たり、60ml/minの流速で炉内に導入し、希釈ガスとして、アルゴンガスを40ml/minの流速で導入する。

【0061】800°Cの反応温度で30分間反応させ、500°Cまで20分で降温後、ヒーター2及び3を取り外して20分で室温まで空冷することにより、カーボンナノチューブを200mg得た。

#### 【0062】実施例1

上記製造例1のCVD法によって得られたカーボンナノチューブ粗生成物（カーボンナノチューブ純度50%、サイズが数百ミクロン以上の不純物含有量10%）500mgにエタノール10mlを加えてペースト状の混合物を得た。得られた混合物を、JISZ-8801の目

開き20ミクロンのふるいの上で、必要に応じてエタノールを滴下しながら、スパチュラの腹で力を加えながら沪過した（ふるいを通過させた）。

【0063】得られた沪過物を、室温での減圧乾燥により乾燥し、本発明のカーボンナノチューブ含有炭素材料を得た。

【0064】得られた本発明のカーボンナノチューブ含有炭素材料をSEMで観察した結果、サイズが数百ミクロン以上の不純物はほとんど消失しており、カーボンナノチューブの含有量は50%であり、残部は不純物であった。

【0065】また、得られた本発明のカーボンナノチューブ含有炭素材料を構成する成分（不純物）の最大サイズは、20μmであった。

【0066】このカーボンナノチューブ含有炭素材料のエミッション特性を測定したところ、電界値3.0V/μmにおける電流値は10mAであった。

#### 【0067】比較例1

上記製造例1のCVD法によって得られたカーボンナノチューブ粗生成物（カーボンナノチューブ純度50%、数百ミクロン以上の不純物の含有量10%）500mgにエタノール100mlを加えて懸濁液を得た。この懸濁液を、JISZ-8801の目開き20ミクロンのふるいで吸引沪過した。

【0068】得られた沪過物をSEMで観察した結果、沪液にはカーボンナノチューブ及び不純物ががほとんど含まれておらず、実質上溶媒のエタノールのみが含まれていた。即ち、不純物のサイズが大きく、また、ナノチューブが不純物と絡まっているため、吸引沪過しても、ふるいの目を追加せず、沪液中にはカーボンナノチュー

ブがほとんど含まれていなかった。また、不純物の最大サイズは、数百μmであった。

【0069】上記吸引沪過後、ふるい上に残った原料のエミッション特性を測定したところ、電界値3.0V/μmにおける電流値は7mAであった。

【0070】実施例1と比較例1を比較すると、外力を加えながらふるいを通過せしめることにより数百ミクロン程度の不純物が解碎されていることがわかる。また、この解碎により埋もれていたカーボンナノチューブが表面に露出する割合が増加するためか、電子放出特性が向上することがわかる。

#### 【0071】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、カーボンナノチューブ含有不純物に含まれる数百ミクロン程度の粗大不純物を解碎し、カーボンナノチューブを分散できることがわかる。この解碎により、不純物の最大粒径が20μm以下である本発明のカーボンナノチューブ含有炭素材料が得られる。

【0072】得られた炭素材料は、かなりの量の不純物を含んでいる場合であっても、電子放出材料として好適なエミッション特性を有している。

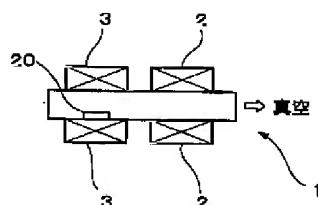
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1において使用した製造装置の概略図である。

#### 【符号の説明】

- |    |       |
|----|-------|
| 1  | 反応炉   |
| 2  | ヒーター  |
| 3  | ヒーター  |
| 20 | 磁製ポート |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 沖見 克英  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 西田 亮一  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 宮保 淳  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ  
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所  
内

F ターム(参考) 4G146 AA19 AB03 BA04 BA12 BC03  
CB04 CB05 CB09 CB10 CB40